

(excerpt translation)

**Japanese Patent Publication No. 42-13560**

**Published on: August 1, 1967**

Applicant: Sumitomo Electric Industries, Ltd.

Application No. 38-58955

Filing Date: November 1, 1963

**Title of the Invention:**

Production Process of Porous Structure of Tetrafluoro-ethylene Resin

**Claims:**

1. A process for producing a porous structure, which comprises forming such an unsintered tetrafluoroethylene resin mixture containing a liquid lubricant as described in detail in the detailed description of the invention by extrusion or rolling, or a method comprising both methods and then heating the formed article up to at least about 327°C in a state that the formed article has been stretched in at least one direction in an unsintered state.

25 N 231.2 ① ②  
25 N 231.1 ③  
25 N 221 ④

特許庁

特許公報

特許出願公告  
昭42-13560  
公告 昭42.8.1

(全7頁)

4 弗化エチレン樹脂多孔性構造物の製造法

特願 昭38-58955  
出願日 昭38.11.1  
発明者 尾賀俊三郎  
神戸市東灘区本庄町深江神楽町  
39の3  
出願人 住友電気工業株式会社  
大阪市東区北浜5の15  
代表者 北川一榮  
代理人 弁理士 吉竹昌司

発明の詳細な説明

本発明は4弗化エチレン樹脂を主体とする多孔性構造物の製造法およびそれを用いて得られる構造物に関するものである。

4弗化エチレン樹脂は周知のことく、優れた耐薬品性、耐熱性、電気絶縁性を兼ね備え、さらに自己潤滑性、非粘着性等の特性を有し、工業的分野にも、また日常生活の分野でも広範な用途を持つものである。しかしながら反面これら諸特性はこの樹脂の加工の困難さを示している。すなわち分類上は熱可塑性樹脂であるが、一般的のプラスチック、例えばポリエチレン、塩化ビニル樹脂等と異り非結晶状態となる327°C以上に加熱されても流動性を示さず、従つて加熱状態でのスクリュー押出、射出成形、圧延成形等が適用出来ない。また、溶液として塗布、被覆を行うにも適當な溶剤が存在せず、接着するにも直接に接着を可能にする接着剤もいまだ発見されていない。また加熱融着は可能ではあるが可成りの加圧を必要とし、他のプラスチックのことく容易に接合する事も出来ない。今までに開発された加工法は粉末冶金の方法に類似し、室温附近にて加圧成形したものと327°C以上に加熱して焼結する方法、これをさらに機械切削や加熱コイニング等で成形する方法、粉末に液状潤滑剤を混和しこれをラム式押出機にて押出し成形した後、乾燥、焼結を行つてパイプチューブの製造や電線被覆を行う方法、樹脂の水性懸濁液を用いて塗布、浸漬等により被覆した後、焼結せしめる方法等がある。

本発明の対象である多孔性構造物についてもい

くつかの製造法が開発され、それに応じた組織を持つ構造物が得られている。すなわち、4弗化エチレン樹脂粉末と焼結温度以下で、または焼結時にガス化して除かれる物質、または抽出、または溶解して除かれる物質等を混和して加圧形成した後、焼結し、これらの物質を除けば、それらが占めていた部分が空所となつて多孔性物が得られる。また4弗化エチレン樹脂繊維を一般に不織布、フェルト等の製造法として知られている方法に従つて乾式または湿式で配列しシート状としたもの、また繊維を織つて布としたもの等がある。これらの多孔性構造物は連続した空孔を持つように作り得るので優れた耐蝕性、耐熱性を有する濾過材として使用され、繊維からなる構造物は4弗化エチレン樹脂の欠点の一つである低温流れが改善されているのでペアリング面にも使用されている。

本発明も、また連続した空孔を有する多孔性構造物を得ることを目的としたものであるが、従来の方法で得られたものより均一な構造を持ち、強度的にも優れたものを、しかも極く薄いフィルム状でも製造する事を可能にするものであり、またより安価な構造物の製造法を提供するものである。すなわち、本発明により得られる多孔性構造物は液状潤滑剤を含む未焼結の4弗化エチレン樹脂混和物を押出または圧延または両者を含む方法にてシート状、ロッド状、チューブ状、ストリップ状等に成形した後、未焼結状態で少くとも一方向に延伸した状態で約327°C以上に加熱する事を特徴とする方法で得られる構造物およびこの一旦約327°C以上に加熱された多孔性構造物をさらに少くとも一方向に延伸して得られる多孔性構造物である。

本発明によつて得られた多孔性構造物は4弗化エチレン樹脂以外のものを含まない場合は、白色不透明で、未焼結状態の4弗化エチレン樹脂シート等に類似した外観を有しているが、強度は著しく改善されていて容易に破れたり、毛羽立つたりする事もなく、しなやかな皮革の感じがある。

本発明によつて得られた多孔性構造物は4弗化エチレン樹脂の微細な繊維から成るものと考えられるが、見かけ比重0.5、すなわち気孔率約75%と言つた気孔度の高いものも得られ、気孔率を広い範囲にわたり種々に変化させる事が出来る。

この多孔性構造物を通して物を見る事は出来ない程、不透明で、自の緻密なものであるが、気体、液体はこれを透過する事が出来る。

本発明の方法によつて多孔性構造物を得るための第一の工程は従来からパイプ、シート、特に未焼結シート等の製造法として知られているペースト押出法やカレンダー圧延法やこの両者を組合せた工程により未焼結状態の成形品を得る事である。

本発明の構造物に用いられる未焼結の4弗化エチレン樹脂はエマルジョンまたはディスパージョンから凝結して得られるものが適している。4弗化エチレン樹脂に液状潤滑剤を混和するにはエマルジョンまたはディスパージョンより凝結して得られた樹脂に加えて攪拌するのが便利であるが、エマルジョンまたはディスパージョンに液状潤滑剤を加えた後、凝結して得る事も、また両者を組合せて、行う事も出来る。液状潤滑剤としては従来からペースト押出法で用いられているように樹脂表面を濡らす事が出来、樹脂の分解温度以下で蒸発、抽出等により除去されるものが使用出来る。すなわち、ソルベント・ナフサ、ホワイトオイル等の炭化水素油、トルオール、キシロール等の芳香族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、シリコーンオイル、フルオロクロロカーボンオイル、これら溶剤にボリイソブチレン、ボリイソブレン等の重合体を溶かした溶液、これらの2つ以上の混合物、表面活性剤を含む水または水溶液等数多くのものが使用出来る。

液状潤滑剤の量は成形方法や成形物の大きさ例えばシート厚さや4弗化エチレン樹脂以外の混和物例えば無機充填剤の有無によつて変える事が望ましく、通常樹脂100容に対して液状潤滑剤は100容-15容用いられるが、65-25容用いた場合が最もよい結果を与える。

4弗化エチレン樹脂および液状潤滑剤の他に目的に応じて他の物質を混和物に含ませる事が出来る。例えば着色のための顔料、圧縮に対する強度の向上、耐摩耗性の改良、低漏流れの防止や気孔の生成を容易にする等のためにカーボンブラック、グラファイト、シリカ粉、アスベスト粉、ガラス粉および繊維類、酸塩類や炭酸塩類等の無機充填剤、金属粉、金属酸化物粉、金属硫化物粉等の混合、また多孔性構造の生成を助けるために加熱、抽出、溶解等により除去または分解され得る物質例えば塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、他のプラスチック、ゴム等を粉末または溶液の状態等にて混和する事が出来る。これらも4弗化エチ

ン樹脂をディスパージョンより凝結する前あるいは後で加える事が出来る。

次に液状潤滑剤を含む未焼結の4弗化エチレン樹脂混和物は押出または圧延または両者を組合せた工程を含む方法で成形される。

これらの成形はすべて4弗化エチレン樹脂の焼結温度以下すなわち約327°C以下で、最も普通には温室付近で行われる。

未焼結の4弗化エチレン樹脂は押出工程でダイから押出される時やロールで圧延される時や烈しく攪拌を受けた時のように剪断力を受けると微細な繊維状組織となる傾向がある。液状潤滑剤を含む樹脂はさらに容易に繊維状化する。本発明により得られる構造物を得るには、この繊維状化が重要な点の一つである。従つて押出または圧延または両者を含む方法で成形する必要がある。

いくつかの例を挙げてこれを説明すると、(1)押出によつて、ロッド、チューブ、ストリップ、シート等を成形する。これはラム式押出機を用い、公知の方法で行う事が出来る。一般には押出機への樹脂供給を容易にし、成形品を均一にするために予め樹脂混和物を圧縮成形した後、押出機に供給される。予め押出、圧延、流体中での攪拌等で多少繊維状化したものを作らし押出し成形する事も出来る。(2)圧延によつてシート、フィルムを成形する。潤滑剤を含む樹脂混和物は粉体状のまままたは予め圧縮成形した状態でロール間を通してシート、フィルムに成形される。この場合も予め攪拌によつて多少繊維状化したものを作らし圧縮する事も出来る。通常1回の圧延では次の工程である延伸を満足に行う事が困難なので数回ロール間を通してされる。この場合は予め圧縮したシートを重ねさせてさらに圧延を行う事が出来る。また一方で圧延したシートより2方向以上例えば直角に交る2方向に圧延されたシートの方が強度的に優れていて、以後の操作が容易であり、品質もよいものが得られるので、用途に応じて圧延回数、圧延方向を増す事が望ましい。(3)押出しと圧延とを組合せて成形する。(1)に示したように押出し成形されたロッド、ストリップ、シート等をさらにロール間を通して圧延する。この場合圧延方向は押出方向とは同一でも、また違つてもよい。特に押出方向と直角方向に圧延する工程を含む場合は本発明を実施するのに最も適している。押出成形品を圧延する場合、圧延方向を変えたり、数回圧延する事も勿論出来る。

上に述べたごとき方法で得られた未焼結成形品

は微細な繊維状体の集合と考えられるが、その繊維は1本1本分離する事が困難な程微細でからみ合っているものであり、400倍に拡大してもその構造を観察する事は難しい。また上に例示した方法では一旦紡糸したり、細かくちぎられた繊維状体としたものを紙を抄いたり、フェルトを作るようにしてシート状に成形する必要がなく、繊維状化と成形が同時に実施され得る。

次にこのようにして得られた潤滑剤を含む未焼結成形品は次に少くとも一方向に延伸される。この延伸は潤滑剤を含む状態でも、また蒸発、抽出等によつて除去した後でも行う事が出来る。この延伸工程は本発明の最も重要な点である。すなわち、この延伸によつて次の工程である約327℃以上の加熱を行つても多孔性を失わない構造が与えられるのであり、またこの加熱によつて多孔性構造は強化され安定なものとなる。前述のごとき方法で成形された未焼結成形物は4弗化エチレン樹脂の微細な繊維が密に集合した状態と考えられるが、潤滑剤を含んだ状態ではその繊維間の空所を液体が埋めているので充填剤等を含まない場合は乳白色半透明の外観を示しており、潤滑剤を除いた状態では白色の不透明体である。例えば充填剤等を含まずに液状潤滑剤55容と樹脂100容とからなる混和物を用いて成形されたものの潤滑剤を除去した後の見かけ比重は1.5-1.7であつて空所を潤滑剤が占めていた事を示している。従つて本発明の方法では液状潤滑剤は単に成形加工性を樹脂に与えるだけでなく、樹脂の繊維状化を容易にするため、また多孔性の未焼結成形品を得るために加えられているものである。

これら未焼結成形品はこのままで機械的強度が低く、僅かな外力で伸びたり、切れたり、破れたりする。この事は特に繊維状体の配列度の少い方向について言える。見かけ断面積で計算した抗張力は強い方向でも1.0-1.5kg/mm程度であり、弱い方向には0.1-0.3kg/mm程度である。

またこのままの状態では前述のごとく多孔性構造であるが、僅かな加圧でも例えばへらや爪でこすつたり、物を上に置せたり、プレスしたり、物が当つたりすると、構造中の空隙部は容易に圧縮され多孔性構造が失われるような極めて不安定なものである。

またこのまま焼結温度である約327℃以上に加熱されるなら、この多孔性構造は失われ融着した連続組織となり、充填剤等を含まない場合は外観は乳白色半透明に変化する。

本発明の多孔性構造物の製造においては少くとも一方向に延伸した状態で約327℃以上に加熱される。延伸は通常20%以上、望ましくは40%以上行われる。このように延伸された状態で約327℃以上に加熱された成形品は焼結されて連続組織となる事なく、多孔性構造を保持したまま著しく機械的強度が改善される。327℃以上に加熱されても多孔性構造を失わない最小の延伸率は未焼結状態の成形品によつて、特にその繊維状化度およびその配向度によつて変化しこれらの大きなもの程最小延伸率は小さい傾向にある。また加熱時の保持方法によつても変化するものである。また延伸する事により多孔性構造における気孔率を増大する事が出来、延伸率を変える事により種種の気孔率のものが得られる。例えば延伸加熱前は気孔率25%の0.1mm厚さのシートは150%延伸した状態で327℃以上に加熱されると気孔率50%のしなやかな丈夫なシートとなる。さらに250%延伸して加熱したシートは気孔率60%に達する。

延伸率が小さい場合、例えば10%程度では通常327℃以上に加熱されると多孔性は失なわれ充填剤等を含まない場合は乳白色半透明な普通の焼結物となつてしまう。また全体が半透明の焼結体とならないまでも部分的に焼結される。従つて本発明の方法はこのような連続組織を持つ焼結成形品を得る事を目的としておらず延伸されて加熱されても通常の焼結物と同様の組織を与える場合は含まれない。

延伸は通常一方向に行われるだけで約327℃以上の加熱によつても多孔性組織を失わないようになるが、勿論2方向以上に延伸しても差支えない。

延伸を例えればシートに対して行うには、その相対する2辺をつかんでその間隔を広げるよう引き伸ばしたり、一つの芯棒に巻いたシートを他の芯棒に巻き取る際、巻き取り速度を送り速度より大きくしたり、またこのように一方向に延伸したシートを始めの方向と直角に引き伸ばしたり、同時に2方向に引き伸ばしたり、またシートの周囲を固定して中央部をシート面に垂直に加圧して周囲を延伸する事も出来る。ロッドやチューブではその長さ方向に引き伸ばすのが簡単である。しかしこれらの例は本発明の方法を限定するためのものではない。

延伸は前にも述べたごとく潤滑剤の除去前でも、除去後でも行う事が出来る。

液状潤滑剤は多くの場合、次の工程である約327°C以上の加熱の前に除去される。従つて延伸前に除去されたものはそのまま加熱工程に入り、延伸時液状潤滑剤を含んでいたものは加熱または抽出等により除去された後約327°C以上の加熱を受ける。ただし比較的に沸点が高い、例えばシリコーンオイルやフルオロカーボンオイルなどを含む場合はこれらの除去と約327°C以上の加熱とを同時に行うことも出来る。

約327°Cと言うのは4弗化エチレン樹脂の転移点で、一般的成形品はこの温度以上に加熱されて焼結される。

327°C以上の加熱は、被加熱体の温度が327°C以上に上昇すれば数分程度の加熱でよいが、実際には延伸保持具等が温度上昇するのに時間を要するため、薄い金属シートの延伸保持具を使用する時は10分程度、また大きな延伸保持具を使用する時は30分以上の加熱が必要な場合もある。また加熱温度は350~400°Cに保つた炉中で加熱するのが適当である。

延伸された成形品はこの加熱によって著しく機械的強度を、例えば引張り強度、引裂き強度、耐摩耗性等を増す。例えば加熱前25%気孔率の未焼結シートは圧延方向と直角方向では見かけ断面積で計算してその引張強度は0.1~0.3kg/mmであったが、延伸加熱を行つた後は気孔率は50%に増大したにもかかわらず、見かけ断面積当りの引張り強度は1.8~2.0kg/mmになつた。また延伸加熱前は比較的小さな加圧によつて多孔性構造が失われる欠点があつたが加熱後はこの欠点は全く除かれ極めて安定な多孔性構造を有している。また加熱前は摩耗に対して極めて弱く、すぐに変形や毛羽立ちがあつたが加熱後は滑らかな表面を持ち、摩耗に対して著しく強くなり、鋭角を持つた金属片でこすつても容易に毛羽立つたり、破れたりする事もない。これは普通に焼結された成形品よりさらに優れている。

延伸したものを約327°C以上に加熱すると収縮する傾向があり、一旦延伸しても加熱時何ら固定せず放置すると収縮して延伸効果を失い多孔性構造が全く消えてしまつたり、構造にむらが生じたりする。このため延伸したものを加熱処理するには収縮して延伸効果が全く失われないように固定する必要がある。

200%延伸したものが100%延伸した状態にまで収縮しても満足な結果が得られるが、元の寸法近くまたはそれ以下に収縮した場合は満足な

結果は得られない。従つて加熱時は延伸方向の両端を固定したり、ドラムの表面に沿わした状態で加熱する事が望ましい。また延伸方向には固定しても他の方向例えば延伸方向と直角方向には固定していないとその方向の収縮が大きくて延伸効果が失われる場合もある。この場合は軽く直角方向にも固定すればよい。一般にシートの場合は金属板、ガラス板等の表面に沿わせて加熱するとよい結果が得られる。

充填剤を含む場合も、含まない場合も上述のごとく本発明は実施出来る。また加熱、抽出等で除去されるものを含む場合は約327°Cの加熱の前でも後でも、その物質に応じて除去し得る。

以上に述べたごとく延伸した状態を保つて約327°C以上に加熱する事により得られた多孔性構造物は充填剤等を含まない例では気孔率が30%から約60%と広い範囲で得る事が出来た。

このような種々の気孔率は同一の未焼結シートを用いる時はその延伸率によつて主に変化させる事が可能である。またより気孔率の高い構造物を得んとする場合その一つの方法は延伸率を増大する事である事が解る。しかしながら未焼結状態の成形品を延伸するには限度が存在する。すなわち未焼結成形品はある延伸率以上で切断するか、延伸は出来ても約327°C以上に加熱する際に切断してしまう。従つてこれが限度となるが、さらにこれを克服してより気孔率の高い構造物を得るには未焼結状態で延伸した後約327°C以上に加熱処理したものをさらに延伸する事が有効である事が解つた。この延伸は室温でもまた加熱した状態でも容易に実施出来る。これによれば未焼結時の延伸のみによつては達し得られなかつた高い延伸率従つてそれに応じた高い気孔率の構造物を得る事が出来る。すなわち気孔率約80%のものも可能となる。

以上に述べた新規なる製造法によれば、従来の方法では困難であつた。0.1mm以下の薄い4弗化エチレン樹脂多孔性構造物でも容易に得る事が出来る。しかもこの新規なる方法により得られた多孔性構造物は均一度も高く平滑な表面を有し、優れた機械的強度、非粘着性、低摩擦性を備えている。また柔軟であり可成りの弾性を示す。またその多孔構造は連続気孔のようで気体、液体、微細な粒子等を透過させる事が出来、種々の気孔率のものを得る事が出来る。このような優れた諸特性を有する本発明により得られる4弗化エチレン樹脂構造物は濾過材、隔膜軸受面材、滑動面材、非

粘着性ライニング材、ガスケット、パッキング材等として多くの用途を持つている。

濾過材および隔膜として4弗化エチレン樹脂は王水にも耐えるその抜群の耐薬品性により、また300°C付近にまでも耐える耐熱性により貴重な存在であるが、従来薄くて強く、均一で緻密な構造をもち、大きな寸法のものを経済的に製造する事が困難であったが、本発明はこれを可能にするものであり、本発明により得られる構造物は上述の理由により従来のものより優れている。表面の平滑である事も付着物を簡単に除く事が出来るので利点の一つである。

本発明により得られる多孔性構造物は軸受面、その他の滑動面要素としても有用なものである。4弗化エチレン樹脂は摩擦係数が非常に小さく、しかも広い温度においてその特性を維持しているので潤滑剤を必要としない自己潤滑性の軸受、ピストンリング、その他の滑動面の素材として注目され最近急速に実用されるに至つたが、この樹脂は比較的磨耗に弱く、低温流れが大きい欠点がある。この欠点を除くため樹脂粉末と金属粉、金網、ガラス、繊維、アスペスト、グラファイト、二硫化モリブデン等を組合せた各種構造物や延伸された繊維を編んだものや、不織布やフェルト状に成形したものが使われている。本発明により得られる多孔性構造物も分類すれば後者即ち延伸された繊維の特性を利用したものであるが、一旦繊維にした後、これをシート等に成形したものと異り、未焼結樹脂が成形時、極めて微細な繊維状になつたものをそのまま熱処理したものであるから組織的にはより微細な繊維から一様になり、経済的にも遙かに有利である。本発明により得られる構造物には成形に先立つて各種の充填剤等を加えられる事を前述したが、これによりさらに耐摩耗性、耐低温流れ性等が改善される。一方、多孔質の本発明により得られる構造物に他の物質を含有せしめる事によつても、機械的強度、耐摩耗性は著しく改善される。含有される物質としては熱硬化性樹脂、例えばエポキシ樹脂、フエノール樹脂、シリコーン樹脂等、および熱可塑性樹脂、例えば4弗化エチレン-6弗化プロピレン共重合樹脂、3弗化塩化エチレン樹脂、アセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等、およびゴム状物質、例えばポリウレタン、ポリブタデエン等の各種合成重合体がある。これらは反応して硬化する前の状態で溶剤に溶解または希釈した状態で含浸する事が出来、含浸を効果的に実施するため

真空中で含浸したりする事が出来る。含浸した後、必要のあるもの、即ち熱硬化性樹脂、ゴム等は架橋、硬化される。このようにして得られた構造物は4弗化エチレン樹脂の低摩擦性に加えて優れた耐摩耗性を持つてるので軸受等の滑動面として有用である。

この構造物は数枚を積層して構成する事も出来る。またこの樹脂等を含浸して得られた4弗化エチレン樹脂構造物はその表面に余分の含浸樹脂が残らないように拭うなら4弗化エチレン樹脂の非粘着特性を活かす事が出来、一方、表面を覆う程度に含浸樹脂を残して貼付けたり、貼付けようとする面に予め含浸樹脂等と同じ樹脂等を、またはこれと接着性を有する樹脂等を塗布した上に含浸した4弗化エチレン樹脂構造物を貼合わせる事により他の物体と接着して被覆する事が出来る。

これは4弗化エチレン樹脂自体は含浸せる樹脂と接着性を持たないがその多孔性構造に基因する投げ効果により接着力を生ずるものである。

例えば気孔率60%の本発明により得られる多孔性4弗化エチレン樹脂シートをエポキシ樹脂を用いて鉄板に接着した場合、剥離強度は2.5mm当たり3kg以上が得られる。また先に他の樹脂例えばポリエステル樹脂を含浸してこれと接着性を有する樹脂例えばエポキシ樹脂にて接着する事も出来る。一般の焼結シートではこの値は0.5kg以下である。一方、鉄板と接着していない方の表面にエポキシ樹脂が溜つたり、層にならないよう、除去して置くと、この表面は水、水溶液等をよくはじき、粘着物が付着しにくい特性を持っており、4弗化エチレン樹脂の低摩擦性を維持している。

これは本発明により得られる構造物が多孔質ではあるが組織が細く、一様であり、非常に平滑な表面を有する事による。

本発明により得られる多孔性構造物をプラスチック、例えばポリエチレン、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂等にこれらの樹脂の軟化温度以上で圧着しても樹脂が多孔性構造内に入り込み含有された状態になり、これと外側の樹脂とで可成りな接着が得られ表面に4弗化エチレン樹脂を有する構造物が得られる。

また4弗化エチレン樹脂の接着性または濡れ性を改善するために一般に行われているアルカリ金属、例えば金属ナトリウムのアンモニア溶液処理やテトラヒドコラン-ナフタリン溶液処理等の表面処理を本発明の構造物にも適用出来る。このような処理は用途によつて接着性、濡れ性または

液体の透過性の付与に有効である。

以上に述べたごとく本発明により得られる多孔性構造物および含浸された構造物およびそれを他物体と接着してなる構造物は優れた耐熱性、耐薬品性等を有する濾過材、隔膜、滑動材、非粘着材等として極めて有用であり、広い用途を持つものである。

次に本発明の理解を助けるため実施例を示すが、これらは本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

未焼結の4弗化エチレン樹脂粉末であるテフロン<sup>TM</sup>6（米国デュポン社製品）1000gと約150°C—約250°Cの間に沸点を持つ石油溜分200gとを密閉容器に入れ容器を回転せしめて一様になるよう混和した。

得られた混和物をラム式押出機にて押出し厚さ6mm、巾100mmのストリップとした。このストリップをカレンダーロールにて押出方向と同方向および直角方向に圧延して0.1mm厚のシートとした。このシートを150°C—200°Cの炉中を通して乾燥した後、250%一方向に延伸し金属ドラムの表面に沿わせて約350°Cに加熱して白色不透明な4弗化エチレン樹脂シートを得た。

このシートの見かけ比重は0.84であり、圧力差450mm水銀で1平方センチメートル当り56cc/mmの割合にてガソリンが透過した。またトルエン中に浸漬して真比重を求めた結果は2.17であり、この多孔性組織が連続孔からなる事を示した。

また引張り試験で見かけ断面積当りの抗張力は縦横共1.8—1.9kg/mm<sup>2</sup>であり、引抜き、摩擦等に対して良好な抗抵抗性を示した。

上記の通りの方法で得られたシートを約50°Cで一方向に100%延伸したもの、150%に延伸したものを別個に作り、延伸した状態のまま約250°Cの炉中に約30分間放置した後とり出し、冷却後延伸状態に保つていた押さえを除くと、前者は約10%後者は約20%の収縮があつたのち安定した。

この処理を行つた多孔性構造物は、前者は見掛け比重0.54～0.56、気孔率約7.5%、後者は見掛け比重0.37～0.39、気孔率約8.3%であり、通気性のよい組織の均一なシートが得られた。

#### 実施例 2

実施例1にて得られた4弗化エチレン樹脂多孔性構造物にエポキシ樹脂として硬化剤を10%含むエピコート#815（シエル社商品名）、また

ポリウレタンゴムとして硬化剤を含むアディブレンLD-213（デュポン社商品名）をメチルエチルケトンを用いて80%—50%に希釈して含浸せしめメチルエチルケトンを除去するように乾燥後、エポキシ樹脂を含浸したものは80°Cで2時間、ポリウレタンゴムを含浸したものは100°Cで1時間加熱して各々硬化せしめた。これらのシートは含浸前と比べ幾分透明度を増した。

これらのシートは含浸硬化前に比し優れた耐摩耗性、耐引抜き性等を示し、低摩擦性、さらに含浸樹脂が表面に溜らないようすれば非粘着性をも維持している。

これらのシートは含浸した樹脂が硬化する前に、または硬化した後は更に硬化前の樹脂を塗布して、数枚積層した後硬化せしめる事により積層物を得る事が出来た。

#### 実施例 3

実施例1にて得られた4弗化エチレン樹脂多孔性シートにエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタンゴムをおののおの硬化前に溶剤にて希釈して含浸せしめ乾燥して溶剤を除去した。これらのシートを鉄板に貼付け密着せしめた。密着はハンドロールか手で押える程度で得られるが鉄板に予め含浸に用いた樹脂を塗布して置く事によつても容易になつた。

密着した後、エポキシ樹脂は80°Cで2時間、フェノール樹脂は150°Cで30分、ポリウレタンゴムは100°Cで1時間おののおの加熱して硬化せしめた。硬化後は4弗化エチレン樹脂シートは何ら表面処理せずに強く鉄板に密着し、いずれも剝離強度2.5mm当り3kg以上を示した。これらの構成物の表面は良好な耐摩耗性、耐引抜き性を示し、4弗化エチレン樹脂に起因する低摩擦性、非粘着性を備えていた。

#### 特許請求の範囲

1 本文に詳述せることく液状潤滑剤を含む未焼結の4弗化エチレン樹脂混和物を押出または圧延または両者を含む方法にて成形した後、未焼結状態にて少くとも一方向に延伸した状態で約327°C以上に加熱することを特徴とする多孔性構造物の製造法。

2 本文に詳述せることく液状潤滑剤を含む未焼結の4弗化エチレン樹脂混和物を押出または圧延または両者を含む方法にて成形した後、未焼結状態にて少くとも一方向に延伸した状態で約327°C以上に加熱して得られる多孔性構造物を更に延伸することを特徴とする多孔性構造物の製造法。

3 本文に詳述せることく、液状潤滑剤を含む未焼結の4フッ化エチレン樹脂混和物を押出または圧延または両者を含む方法にて成形した後未焼結状態にて少くとも一方向に延伸した状態で約327°C以上に加熱して得られた多孔性構造物に熱硬化性樹脂または弾性高分子または熱可塑性樹脂のそれぞれの溶剤溶液あるいはこれらの中の2つ以上からなる混合物を含浸し、乾燥して溶剤を揮発せしめ、熱硬化性樹脂または弾性高分子のものはさらに硬化せしめることを特徴とする樹脂構造物の製造方法。

4 本文に詳述せることく、液状潤滑剤を含む未焼結の4フッ化エチレン樹脂混和物を押出または圧延または両者を含む方法にて成形した後、未焼結状態にて少くとも一方向に延伸した状態で約327°C以上に加熱して得られた多孔性構造物に熱硬化性樹脂または弾性高分子または熱可塑性樹脂のそれぞれの溶剤溶液あるいはこれらの中の2つ以上からなる混合物を含浸したのち、前記含浸された多孔性構造物を相互にまたはその他の基材に重ね合はして接着せしめることを特徴とする構造物の製造方法。